

⑫ 公開特許公報(A)

平3-35020

⑭ Int. Cl.³C 08 G 65/48
C 08 F 2/06
283/06

識別記号

NQU
MBA
MQU

庁内整理番号

7921-4 J
7107-4 J
7142-4 J※

⑮ 公開 平成3年(1991)2月15日

審査請求 未請求 請求項の数 21 (全11頁)

⑯ 発明の名称 環式酸無水物によるポリフェニレンエーテルもしくは関連重合体の
改変方法、およびビニル置換芳香族物質の改変高温硬質重合体に
おけるその使用

⑰ 特 願 平2-150095

⑱ 出 願 平2(1990)6月11日

優先権主張 ⑲1989年6月13日⑳イギリス(GB)㉑8913542.0

㉒ 発 明 者 ローレンティウス・ニコラ オランダ国 5612 アー・ツェット、アインドホーヘ
ース・イダ・ヒューバーダ ン、デン・ドレツヒ 2
ス ネリツセン

㉓ 出 願 人 シエル・インターナシヨネ オランダ国 2596 エイチ・アール、ハーグ、カレル
イル・リサーチ・マーチャ ・ウアン・ピラントラーン 30
ツビー・ペー・ウィ

㉔ 代 理 人 弁理士 川原田 一穂
最終頁に続く

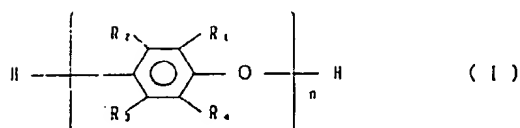
明 細 書

1. 発明の名称

環式酸無水物によるポリフェニレンエー
テルもしくは関連重合体の改変方法、お
よびビニル置換芳香族物質の改変高温
硬質重合体におけるその使用

2. 特許請求の範囲

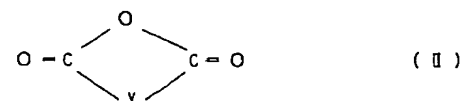
(1) 式:



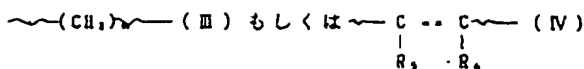
(式中、R₁およびR₂はそれぞれ水素、ハロゲン、
フェニル基、アルケニル基、アルカジェニル基、
アリールオキシ基を示し、またはR₁およびR₂はそ
れぞれアルキル基もしくはアルコキシ基を示し、
そのそれぞれは12個もしくはそれ以下の炭素原子
を有すると共に、それぞれ必要に応じハロゲン、
シアノ、ヒドロキシ、フェニルもしくはアミノに
より置換することができる一方、連鎖の末端フェ

ノール基に結合したアルキルもしくはアルコキシ
基はアミノ、ジアルキルアミノもしくはジ(アル
カノイル)アミド基により置換することができ、
ここでアルキル基はそれぞれ4個もしくはそれ以
下の炭素原子を有し、R₃およびR₄はそれぞれ水素、
ハロゲン、フェニル基、アルケニル基、アルカジ
エニル基、アリールオキシ基を示し、またはR₃お
よびR₄はそれぞれR₁およびR₂につき規定した第一
もしくは第二アルキル基もしくはアルコキシ基を
示すことができ、適宜ハロゲン、シアノ、ヒドロ
キシ、フェニルにより置換することができ、R₁、
R₂、R₃およびR₄は1個の反復単位において同一も
しくは異なる基を示すことができ、さらにnは少
なくとも50、より好ましくは100~500の数値を有
する整数を示す)

の化合物を、一般式:



(式中、Yは式



の二価の基を示し、ここでmは2～8の範囲の整数を示し、R₃およびR₄はそれぞれ独立して1～4個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基もしくはアラルキル基を示し、またはR₃およびR₄は二重炭素-炭素結合の炭素原子と一緒になってシクロアルケニル、シクロアルカジエニルもしくはアリアル基を形成することができる)

の環式酸無水物と、非求核性塩基の存在下に不活性の極性有機溶剤中で反応させることを特徴とする改変ポリフェニレンエーテルもしくは構造上関連した重合体の製造方法。

(2) 不活性有機溶剤として、ビニル置換芳香族単量体を使用することを特徴とする請求項1記載の方法。

(3) 溶剤としてスチレンを使用することを特徴とする請求項2記載の方法。

00 水素化ナトリウムを使用することを特徴とする請求項9記載の方法。

01 反応温度が10～30℃の範囲であることを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

02 ポリフェニレンエーテルもしくは構造上関連した重合体を、出発混合物中に完成反応混合物の重量に対し計算して5～50%の濃度で使用することを特徴とする請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

03 環式酸無水物を、完成反応混合物の重量に対し計算して0.05～0.5重量%の出発反応混合物における濃度で使用することを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載の方法。

04 環式酸無水物を0.1～0.3重量%の濃度で使用することを特徴とする請求項13記載の方法。

05 非求核性塩基を、使用される酸無水物の0.8～1.5モル当量の範囲の量で使用することを特徴とする請求項1～14のいずれか一項に記載の方法。

06 非求核性塩基を1.0～1.2モル当量の範囲の

(4) R₁、R₂、R₃およびR₄を、水素または1～4個の炭素原子を有する適宜置換されたアルキル基から選択することを特徴とする請求項1記載の方法。

(5) R₁および/またはR₄が、連鎖の末端フェニル核におけるジ(アルキルアミノ)メチル基を示すことを特徴とする請求項4記載の方法。

(6) 主鎖においてR₁およびR₄が両者ともメチルを示し、R₂およびR₃が両者とも水素を示すことを特徴とする請求項4または5記載の方法。

(7) 環式酸無水物を無水マレイン酸、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸および無水フタル酸から選択することを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

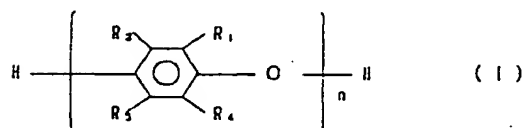
(8) 環式酸無水物が無水マレイン酸であることを特徴とする請求項7記載の方法。

(9) 非求核性塩基として水素化ナトリウム、水素化リチウム、水素化カリウム、ブチルリチウムもしくはナトリウムアミドを使用することを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の方法。

量で使用することを特徴とする請求項15記載の方法。

07 請求項1～16のいずれか一項に記載の方法により得られる末端ヒドロキシ基を実質的に持たない改変ポリフェニレンエーテル。

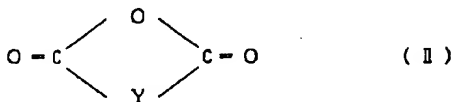
08 式：



(式中、R₁およびR₄はそれぞれ水素、ハロゲン、フェニル基、アルケニル基、アルカジエニル基、アリアルオキシ基を示し、またはR₁およびR₄はそれぞれアルキル基もしくはアルコキシ基を示し、そのそれぞれは12個もしくはそれ以下の炭素原子を有すると共に、それぞれ必要に応じハロゲン、シアノ、ヒドロキシ、フェニルもしくはアミノにより置換することができる一方、連鎖の末端フェニル核に結合したアルキルもしくはアルコキシ基はアミノ、ジアルキルアミノもしくはジ(アル

カノイル)アミド基により置換することができ、ここでアルキル基はそれぞれ4個もしくはそれ以下の炭素原子を有し、 R_2 および R_3 はそれぞれ水素、ハロゲン、フェニル基、アルケニル基、アルカジエニル基、アリールオキシ基を示し、または R_2 および R_3 はそれぞれ R_1 および R_4 につき規定した第一もしくは第二アルキル基もしくはアルコキシ基を示すことができ、適宜ハロゲン、シアノ、ヒドロキシ、フェニルにより置換することができ、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は1個の反復単位において同一もしくは異なる基を示すことができ、さらに n は少なくとも50、より好ましくは100~500の数値を有する整数を示す]

の化合物を、一般式：



(式中、Yは式

くは構造上関連した重合体を、水性懸濁重合によりマトリックス重合体配合ビースに混入することの特徴とする請求項19記載の方法。

(21) 請求項19または20記載の方法により得られる改変高温度硬質(ビニル置換芳香族)組成物。

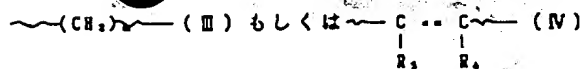
3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、酞式酸無水物によるポリフェニレンエーテルもしくは構造上関連した重合体の改変方法、並びにビニル置換芳香族物質の改変高温度硬質重合体におけるその使用に関するものである。より詳細には本発明は、酞式酸無水物との反応により、この種の化合物における残留遊離ヒドロキシ基をキャッピングすることによる改変ポリフェニレンエーテルもしくは構造上関連した重合体の改良製造方法に関するものである。

(従来の技術)

ビニル置換芳香族物質とポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)(これはPPEとし



の二価の基を示し、ここで m は2~8の範囲の整数を示し、 R_2 および R_3 はそれぞれ独立して1~4個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基もしくはアラルキル基を示し、または R_2 および R_3 は二重炭素-炭素結合の炭素原子と一緒になってシクロアルケニル、シクロアルカジエニルもしくはアリール基を形成することができる]

の酞式酸無水物と、非求核性塩基の存在下に不活性の極性有機溶剤中で予め反応させることにより得られる改変ポリフェニレンエーテルもしくは構造上関連した重合体の存在下にビニル置換芳香族単量体を重合させることを特徴とする改変高温度硬質ポリ(ビニル置換芳香族)組成物の製造方法。

09. ビニル置換芳香族単量体としてスチレンを使用することの特徴とする請求項18記載の方法。

00. 請求項1~18のいずれか一項に記載の方法により得られる改変ポリフェニレンエーテルもし

重合体との重合体配合物、より詳細にはポリスチレンとPPEとの配合物が古くから目標とされている。

しかしながら、PPEの存在下におけるビニル置換芳香族物質の重合が抑制もしくは阻止されてビニル置換芳香族単量体の低重合収率をもたらし、特にPPEを多量に使用した場合は重合が全く進行しない場合もあることが判明した。したがって、ビニル置換芳香族化合物の濃度をより高くするため、PPEをできるだけ少量で使用しなければ実質的に重合は進行しえない。

この現象は、特にビニル置換芳香族物質(より詳細にはスチレン)をPPEおよび必要に応じゴム成分の存在下に水性分散物で重合させた場合に観察された。

従来、たとえば特願昭42-22069号、ドイツ特許出願第6,617,529号、フランス特許第1,551,503号に記載されたように、PPEに対し大過剰量のスチレンを用いる幾つかの方法が提案された。

これら方法の全てにおける共通の特徴は、重合

生成物のスチレン含有量を減少させるには、重合収率を低下させる必要があることであった。たとえば懸濁系におけるスチレンの重合の場合、たとえ重合におけるスチレン含有量を重合収率の低下により減少させることを意図したとしても、重合生成物中には多量の未反応スチレンが残留するという現象が観察された。

比較的高沸点を有し、この種のビーズ中に含有される未反応単量体は乾燥により除去するのが困難である結果、重合生成物から得られる成形物品は外観が著しく損われ、さらに物理的性質も劣化することが判明した。

これら欠点を回避すべく、たとえば従来米国特許第3,862,263号公報に幾つかの対策が提案され、この対策は比較的少量のスチレン化合物を必要に応じエラストマー重合体と混合されたPPEに対しほぼ完全にグラフト重合させる方法を提案しており、さらに米国特許第4,287,321号公報に記載されたようにビニル芳香族化合物からなる塩基性反応媒体に溶解されたフェノールをマンガンキレー

ト触媒の存在下に酸化カップリングさせると共に塩基反応性の副生物を選択抽出し、次いでこのビニル芳香族化合物を熱重合させることによるPPE-ポリ(ビニル芳香族)組成物の製造を開示している。

上記困難性を回避するための他の解決策として、PPE中に残留する遊離ヒドロキシル基をこれと反応して不活性置換基を形成しうる物質により、たとえばトルエン、ベンゼンのような芳香族溶剤などの相互溶剤にて変換させることによって出発PPEをカップリングする方法が提案された。

この種のカップリング剤の典型例は酸ハロゲン化合物、酸無水物またはケテンを包含し、これらはたとえばヨーロッパ特許出願第0,261,574号および第0,264,623号並びに米国特許第4,048,143号、第4,189,417号、第4,156,773号および第4,165,422号各公報に開示されている。

このカップリング法が漸くの間原理上知られていたが、改良されかつ一層経済的な具体例につきかなり広範な研究が依然として持続され、これら

努力の重要部分は、たとえば、ドイツ特許出願第3,238,930号、米国特許第4,743,661号および国際特許出願W083/02117号各公報から見られるように改良された代案カップリング剤の使用に向けられている。

さらに、日本国特許第49/20379号から熱可塑性樹脂組成物も知られており、これらはポリフェニレンエーテル側鎖を有するセグメントを持ったビニル化合物共重合体(たとえばビニル(ビニル置換芳香族物質))および必要に応じ第一共重合体のビニル化合物と同一としうるビニル化合物の重合体で構成される。より詳細には、反復ビニル成分の1種はマレイン酸エステル残基であってポリフェニレンエーテル残基に対し、比較的高分子比で共重合体連鎖中に組込まれている。

この日本国特許は単にマレイン酸誘導体(より詳細にはそのエステル)を反復単位として含有する共重合体を教示するだけであり、この共重合体における開示されたポリフェニレンエーテル単位と対比して高分子量を有するポリフェニレンエー

テルにおける末端遊離ヒドロキシル基のカッピングについては何も教示していないことが判るであろう。

ほぼ同じ教示が日本国特許第74,002,343号から得られ、これはポリフェニレンエーテル側鎖を有する新規なビニル型共重合体の製造方法を開示しており、この方法はポリフェニレンエーテルと無水マレイン酸とビニル単量体との間の順次もしくは同時の反応によって行われ、特にビニル単量体としてはスチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、クロルスチレン、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、オレフィン類、たとえばエチレン、プロピレン、イソブチレン、並びにハロゲン化ビニル化合物、たとえば塩化ビニルまたはその組合せを使用することができる。

より詳細には、使用すべき無水マレイン酸の相対量は好ましくはポリフェニレンエーテルのモル数を越え、一般に1:1~10:1の範囲で選択すべきであるのに対し、エステル化反応はさらにた

たとえば硫酸、p-トルエンスルホン酸、酢酸亜鉛、酢酸ナトリウム、ジルコン酸テトラブチル、チタン酸テトラブチルもしくはチタン酸テトラオクチルのような触媒の存在下に60～200℃の範囲の温度で行なうべきである。

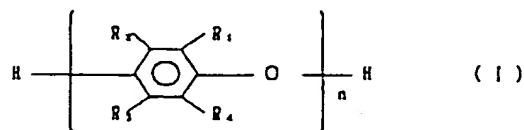
開示された触媒は、目標とする効率的なキャッピング法には使用しえないことが判るであろう。

幾つかの従来記載された方法は実際に当業界で或る程度の進歩をもたらしたが、たとえば高温硬度質性のような所望の改良特性を示す最終重合体配合物（より詳細には相互浸透性ネットワークを示す最終重合体配合物）に混入すべき比較的多量のPPEの存在下にビニル置換芳香族単量体を重合させる経済上魅力的な方法によって得られる重合体配合物につき強い要望が存在する。

より詳細には、ビニル置換芳香族単量体の重合体と前記改変PPEとの配合物を製造して目標とする高温硬度質改変組成物を得るために用いて成功しうる経済的な改変PPEの製造方法につき依然として要望が存在する。本明細書全体にわたり使用

する「高温硬度質改変組成物」という用語は、慣用の組成物と比較して、一層高いガラス転移温度(T_g)を示し、その結果としてたとえばビカーB DIN 53460により測定した一層高いビカー軟化点を示す組成物を意味する。

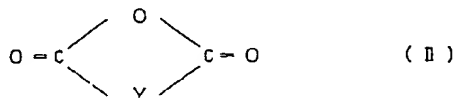
広範な研究および実験の結果、今回露ろくことに、式：



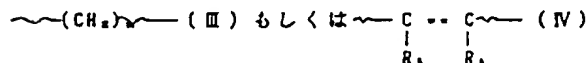
〔式中、R₁およびR₂はそれぞれ水素、ハロゲン、フェニル基、アルケニル基、アルカジエニル基、アリールオキシ基を示し、またはR₁およびR₂はそれぞれアルキル基もしくはアルコキシ基を示し、そのそれぞれは12個もしくはそれ以下の炭素原子を有すると共に、それぞれ必要に応じハロゲン、シアノ、ヒドロキシ、フェニルもしくはアミノにより置換することができる一方、連鎖の末端フェノール基に結合したアルキルもしくはアルコキシ

基はアミノ、ジアルキルアミノもしくはジ(アルカノイル)アミド基により置換することができ、ここでアルキル基はそれぞれ4個もしくはそれ以下の炭素原子を有し、R₃およびR₄はそれぞれ水素、ハロゲン、フェニル基、アルケニル基、アルカジエニル基、アリールオキシ基を示し、またはR₃およびR₄はそれぞれR₁およびR₂につき規定した第一もしくは第二アルキル基もしくはアルコキシ基を示すことができると共に適宜ハロゲン、シアノ、ヒドロキシ、フェニルにより置換することができ、R₁、R₂、R₃およびR₄は1個の反復単位において同一もしくは異なる基を示すことができ、さらにnは少なくとも50、より好ましくは100～500の数値を有する整数を示す〕

の化合物を、一般式：



〔式中、Yは式



の二価の基を示し、ここでmは2～8（より好ましくは2～4）の範囲の整数を示し、R₁およびR₂はそれぞれ独立して1～4個の炭素原子を有するアルキル基、フェニル基もしくはアラルキル基（好ましくはベンジル基）を示し、またはR₃およびR₄は二重炭素-炭素結合の炭素原子と一緒になってシクロアルケニル、シクロアルカジエニルもしくはアリール基（より好ましくはフェニル基）を形成することができる〕

の環式酸無水物と、非求核性塩基の存在下に不活性の極性有機溶剤中で反応させることを特徴とする改変ポリフェニレンエーテルもしくは構造上連結した重合体の製造方法が見出された。

より好適な本発明による方法の具体例によれば、PPEもしくは構造上関連した重合体は、主溶剤としてビニル置換芳香族単量体（特に好ましくはスチレン単量体）を用いて変換される。

本発明の方法に用いるポリフェニレンエーテルもしくは構造上関連した重合体の典型例はポリ-2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル; ポリ-2,6-ジエチル-1,4-フェニレンエーテル; ポリ-2,6-ジプロピル-1,4-フェニレンエーテル; ポリ-2-メチル-6-アリール-1,4-フェニレンエーテル; ポリ-ジ-*n*-ブチル-ジメトキシ-4-フェニレンエーテル; ポリ-2,6-ジクロルメチル-1,4-フェニレンエーテル; ポリ-2,6-ジブロモメチル-1,4-フェニレンエーテル; ポリ-2,6-ジ(2-クロルエチル)-1,4-フェニレンエーテル; ポリ-2,6-ジトリル-1,4-フェニレンエーテル; ポリ-2,6-ジクロル-1,4-フェニレンエーテル; ポリ-2,6-ジフェニル-1,4-フェニレンエーテルおよびポリ-2,5-ジメチル-1,4-フェニレンエーテルを包含する。

好ましくは、式 I における記号 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は水素または 1~4 個の炭素原子を有する適宜置換されたアルキルを示し、より詳細には R_1 およ

び R_4 はポリフェニレンエーテル鎖の末端フェノール核に結合した場合にはアミノアルキルもしくは(ジアルキルアミノ)アルキル基を示すことができ、そのアルキル基は 1~4 個の炭素原子を有する。

より好ましくは記号 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は水素および上記のように適宜置換されたメチルから選択されるのに対し、 R_1 および R_4 は連鎖の末端フェノール核に結合した場合にはアミノメチルもしくはジ(アルキルアミノ)メチル基を示すことができ、そのアルキル基は 1~4 個の炭素原子を有し、たとえばジ(*n*-ブチル)アミノである。

一層好ましくは、主鎖における記号 R_1 および R_4 は両者ともメチルを示すのに対し、主鎖における記号 R_2 および R_3 は両者とも水素を示す。

特に好適な式 (1) による出発化合物の具体例はポリ-2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテルであり、ここで連鎖の末端フェノール核に結合したメチル基の一方もしくは両者はアミノ基または 1~4 個の炭素原子を有するジアルキルアミ

ノ基により置換されている。

式 II による環式酸無水物の好適例は無水マレイン酸、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸および無水フタル酸などを包含し、そのうち無水マレイン酸が最も好適である。

ビニル置換芳香族単量体には必要に応じ 1 種もしくはそれ以上のエラストマ単独重合体もしくは共重合体も包含しうることが了解されよう。より詳細には、ビニル置換芳香族単量体および共役ジエン単量体の単独重合体もしくは共重合体も包含することができる。より詳細には、ビニル置換芳香族単量体 (A) のブロックと共役ジエン (B) のブロック (たとえばポリスチレンブロックとポリブタジエンもしくはポリイソプレンブロック) とからなるブロック共重合体 AB もしくは ABA を使用することができる。より好ましくは、ビニル置換芳香族単量体と共役ジエンとの部分水素化されかつ/または改変されたブロック共重合体を包含することができる。

エラストマー重合体の適する例はポリブタジエ

ン、ポリイソプレン (天然ゴムを包含する)、ポリクロロプレン、ブタジエン-スチレンランダムもしくはブロック共重合体 (これは乳化もしくは溶液重合により製造される)、ポリイソブレン-スチレンランダムもしくはブロック共重合体から選択することができる。この種の包含される共重合体は、衝撃強度を向上させることができる。

ビニル置換芳香族単量体はスチレン、 α -メチルスチレン、2,4-ジクロルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-ニトロスチレン、*p*-メチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-ドデシルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-アセトキシスチレン、ジビニルベンゼン、*p*-アミノスチレン、*p*-(クロルメチル)-スチレン、*m*-シアノスチレン、*o*-ヒドロキシスチレン、*p*-ビニル安息香酸、 α -プロピルスチレン、 α -ウンデシルスチレン、*o*-メチル- α -メチルスチレン、*m*-メチル- α -メチルスチレン、*p*-メチル- α -メチルスチレン、*p*-メトキシ- α -メチルスチレン、*p*-シ

アノ- α -メチルスチレン、 m -ブロモ- α -メチルスチレン、 p -クロロ- α -メチルスチレン、および1,1-ジフェニルエチレンまたはその混合物よりなる群から選択することができ、そのうちスチレン単独または主としてスチレン含有の単量体混合物が好適である。

非求核性塩基の適する例としては水素化ナトリウム、水素化リチウム、水素化カリウム、ブチリチウム、ナトリウムアミドなどを使用することができ、そのうち水素化ナトリウムが最も好適である。

適する不活性有機溶剤としてはテトラヒドロフラン、アセトン、塩化メチレン、酢酸エチルなどを使用することができる。

今回驚くことに、上記の特定塩基を用いてのみ効果的かつ経済上魅力的な変換が得られるのに対し、たとえばトリエチルアミン、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、カリウムブタノレートおよびナトリウムのような他の種類の塩基は魅力的でない結果を与えることが判明した。

低濃度のPPE溶液を作成し、かつこの単量体の1部を蒸発により除去して所望濃度のPPEを得ることもできる。

より好ましくは、未改変PPEもしくは構造上関連した重合体は、出発混合物中に30~50重量%の濃度で使用される。

本明細書の全体にわたり使用する「未改変PPEもしくは構造上関連した重合体」という用語は、末端遊離ヒドロキシ基を有する重合体を意味する。

式IIによる環式酸無水物は、出発反応溶液（たとえばスチレン）中に完成反応混合物の重量に対し計算して0.05~0.3重量%、より好ましくは0.1~0.3重量%の濃度で使用することができる。

非求核性塩基は、使用する酸無水物の0.8~1.5モル当量の範囲、より好ましくは1.0~1.2モル当量の範囲の量で使用される。

末端遊離ヒドロキシ基を有する未改変PPEもしくは構造上関連した共重合体の本発明による変換方法にしたがえば、改変PPEもしくは構造上関連した重合体は従来技術の方法と対比して迅速かつ

R_1 、 R_2 、 R_3 もしくは R_4 がヒドロキシ基を有する置換基を示す場合、対応する過剰量の環式酸無水物を使用することが了解されよう。

ビニル置換芳香族単量体の単独（より好ましくはスチレン）またはその混合物を、改変PPEもしくは構造上関連した重合体の製造に対する溶剤として使用する。この変換に際し、反応温度は0~60℃、より好ましくは10~30℃の範囲で用いられる。

キャッピングされたPPEもしくは構造上関連した重合体を製造するための本発明による方法の好適具体例によれば、完成反応混合物の重量に対し計算して5~50重量%の量のたとえば未改変PPEが変換される。

しかしながら、原理的にはより高濃度の未改変PPEもしくは構造上関連した重合体も変換させることができ、次いで得られた反応混合物を追加のビニル置換芳香族単量体でPPEの所望濃度まで希釈した後、重合工程を開始させることができる。

他方、さらにビニル置換芳香族単量体における

効果的に得られることが判るであろう。

本発明により無水マレイン酸で変換させると共にメタノール中での沈殿により単離された改変PPE（約20,000の \overline{M}_n を有する酸化ポリ-2,6-ジメチルパラフェニレン）は、未改変PPEの δ -値の他に特徴的な $^1\text{H-NMR}$ δ -値=6.3ppmを示す。この δ -値=6.3ppmは結合したマレイン酸基のプロトンに起因し、かつ本発明の未反応無水マレイン酸に起因しうる特徴的な δ -値=7.1ppmの代りに出現する。

これらの前記 δ -値は次の分析条件下で測定した：

核	: ^1H	溶剤: C_6D_6
周波数	: 200MHz	温度: 50℃
分光光度計	: プルカー型	対照: HMDS

本発明の他の特徴は、最終的に所望される前記組成物の用途に応じて、数種の重合法によりビニル置換芳香族物質の改変重合体を製造するための改変PPE構造上関連した重合体の使用により構成されることが了解されよう。

改変PPEもしくは構造上関連した重合体を、たとえばテトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエンなどのビニル置換芳香族単量体とは異なる不活性の極性有機溶剤にて作成する場合、この種の溶剤は改変PPEをビニル置換芳香族単量体と混合してさらに処理する前に或いはその間に部分的または実質的に除去することができる。

したがって本発明は、さらに高温度硬質改変ポリ(ビニル置換芳香族)組成物の製造方法にも関し、この方法は R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 が上記の意味を有する式Ⅰの化合物を記号m、 R_3 および R_4 が上記の意味を有する式Ⅱの化合物と、非求核性塩基の存在下に不活性の極性有機溶剤(より好ましくは溶剤としてのビニル置換芳香族単量体)にて反応させることにより得られる改変ポリフェニレンエーテルもしくは構造上関連した重合体の存在下で、ビニル置換芳香族単量体を重合させることを特徴とする。

この種の方法は、PPEもしくは構造上関連した重合体の混入により改変された所望のビニル置換

芳香族単量体の経済上極めて魅力的な製造を可能にすることが当業者には了解されよう。

たとえば、ビニル置換芳香族物質の改変重合体のビーズを、水性懸濁重合により製造することができる。この種のビーズには、必要に応じ物理的および/または化学的な発泡剤を重合工程の間またはその後を含浸させることができる。この種のビーズは、たとえば射出成形、押出などに用いて非含浸ビーズを用いた場合には多種類のエンジニアリングプラスチックを作成することができ、さらに含浸された膨張しうる形態で使用して多種類のエンジニアリングフォームを作成することもできる。

改変(キャップト)PPEもしくは構造上関連した重合体を含有するビニル置換芳香族単量体の重合は、必要に応じ通常の助剤、たとえば充填剤、繊維もしくは不織ウェブ、染料、安定剤もしくは難燃剤の存在下にバルク重合として行ない、成形物品を形成することもできる。

特に、特定の所望形状を有する熱可塑性マトリ

ックス重合体組成物の製造は、現在まで不可能であった。したがってこの種の成形熱可塑性マトリックス重合体がかくして提供されることは、本発明による方法の予想外の利点である。

改変PPEもしくは構造上関連した重合体は、ビニル置換芳香族物質の重合の際に形成される重合体組成物中にその場で、充分有効な量および経済上魅力的方法にて混入しうることが判明した。より詳細には、改変PPEもしくは構造上関連した重合体を経済上魅力的な方法でビニル置換芳香族物質(より好ましくはスチレン)の重合体ビーズ中に混入し、これをこれら単量体の水性懸濁重合の際に形成させることができる。

本明細書の全体にわたり使用する「充分有効量」という用語は、改変PPEもしくは構造上関連した重合体をビニル置換芳香族物質の重合体のこれからマトリックス重合体配合ビーズを作成する際にその場で混入して、これらに所望の熱安定性を付与しうることを意味する。たとえば実質的にPPEもしくは構造上関連した重合体を含まないビーズ

と比較して、最終マトリックス重合体配合組成物の重量に対し計算して約40重量%の量のPPEもしくは構造上関連した重合体を含有する場合、最終ビーズにおける約40℃の T_g の上昇が得られる。

好ましくは、改変PPEもしくは構造上関連した重合体、より好ましくは上記に特定した変換により得られるPPEは、次いで原理上公知の方法により行なわれる水性懸濁重合によって形成すべきマトリックス重合体配合ビーズに混入するため使用することができる。

重合法は、加熱手段と攪拌手段とを装着した任意適する反応器で行なうことができる。未改変PPEもしくは構造上関連した重合体の変換により得られた反応混合物を、ビニル置換芳香族単量体を重合させるための時間および温度にて加熱する。一般に80~175℃の温度、好ましくは90~130℃の範囲の温度を2~10時間にわたり用いることができる。ビニル置換芳香族単量体の沸点より高い温度を用いたり或いは重合の間に発泡剤を含浸させねばならない場合は、圧力容器を用いて蒸発を防止

せねばならない。

水性懸濁重合の好適具体例によれば、水の量は改変PPEもしくは構造上関連した重合体とビニル置換芳香族単量体とを含有した反応混合物の1重量部当り1～10重量部の範囲、好ましくは反応混合物1重量部当り1～2部の範囲で変化させることができる。使用すべき水性分散物は、必要に応じ分散安定剤および1種もしくはそれ以上の重合触媒を含有することもできる。

この種の分散安定剤の例はポリビニルアルコール、ゼラチン、寒天、澱粉、グリセリン、ポリアクリル酸およびポリメタクリル酸のナトリウム塩、ポリエチレングリコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチレングリコール、ポリアクリルアミド、並びにたとえばスチレンと無水マレイン酸との1:1共重合体を包含する。使用すべき分散安定剤の量は一般に、使用する水の重量に対し0.0001～3重量%、好ましくは0.001～1.5重量%、より好ましくは0.01～0.7重量%の範囲である。

度を上昇させて、重合を高温度ではほぼ完全に行なう。

用いる触媒の好適組合せ物は次の組合せ物を包含する：ラウロイルペルオキシドとジクミルペルオキシド；ラウロイルペルオキシドとジ- α -ブチルペルオキシド；ラウロイルペルオキシドと- α -ブチルペルオキシベンゾエート；ラウロイルペルオキシドと2,5-ジメチル-2,5-ジ- α -ブチルペルオキシヘキサノール；ラウロイルペルオキシドとベンゾイルペルオキシド；3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシドとジクミルペルオキシド；3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシドと- α -ブチルペルオキシベンゾエート；3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシドとベンゾイルペルオキシド；3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシドとジ- α -ブチルペルオキシド；- α -ブチルペルオキシビバレートとジ- α -ブチルペルオキシド；- α -ブチルペルオキシビバレートとジクミルペルオキシド；- α -ブチルペルオキシビバレートと- α -ブチルペルオキシベンゾエート；

重合触媒の典型例はデカノイルペルオキシド；ベンゾイルペルオキシド；ラウリルペルオキシド；オクタノイルペルオキシド；ステアリルペルオキシド；3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド；- α -ブチルペルベンゾエート；- α -ブチルペルアセテート；- α -ブチルペルビバレート；ジイソプロピルフェニルヒドロペルオキシド；2,5-ジメチル-2,5-ジ- α -ブチルペルオキシヘキサノール；ジ- α -ブチルペルオキシド；シクロヘキサノールペルオキシド；ジクミルペルオキシド； α , α' -アゾビス（イソブチロニトリル）、- α -ブチルペルオキシイソブチラート、および- α -ブチルペルオキシラウレートを含む。

これらラジカル開始剤は、好ましくは高温度分解型の触媒であり、或いは2種もしくはそれ以上の触媒の組合せ、たとえば低温度分解型触媒と高温度分解型触媒との組合せとして使用される。低温度分解型触媒と高温度分解型触媒との組合せを用いる場合、重合は先ず最初に約90℃未満で行なわれ、或る程度の重合収率が得られた後に系の温

2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシドと- α -ブチルペルオキシベンゾエート；2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシドとジクミルペルオキシド；2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシドとジ- α -ブチルペルオキシド；2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシドと2,5-ジメチル-2,5-ジ- α -ブチルペルオキシヘキサノール；オクタノイルペルオキシドとジクミルペルオキシド；オクタノイルペルオキシドとジ- α -ブチルペルオキシド、並びにベンゾイルペルオキシドとジ- α -ブチルペルオキシベンゾエート。

本発明において、重合触媒はビニル置換芳香族化合物の重合に適した量で使用することができる。本発明を適切に実施するには、触媒を供給単量体の重量に対し0.01～1重量%、好ましくは0.3～0.7重量%の量で使用する。

改変PPEもしくは構造上関連した重合体を含有する得られた改変ポリ（ビニル置換芳香族物質）、より好ましくはポリスチレンビーズには発泡剤を含浸させて、重合の間もしくはその後におけるビ

ニル置換芳香族物質の改変重合体よりなる所望の膨張性ビーズを生成することができる。

(実施例)

以下、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれら特定実施例の範囲のみに限定されない。

実施例 1

Mn20,000~Mn30,000の範囲における分子量を有する数種のポリフェニレンエーテル（たとえば、それぞれクロロホルム中にて約0.48および0.42の極限粘度数を示すゼネラル・エレクトリック・カンパニー社からのPPE800およびPPE808）を、スチレン中約1時間かけて室温にて全組成物の重量に対し30重量%の量で溶解させた。次いで、無水マレイン酸と水素化ナトリウムとを、全反応混合物の重量に対し計算して0.1重量%および0.025重量%の量でそれぞれ添加した。室温にて1時間攪拌した後、反応混合物の小試料を室温にてメタノール中で沈澱させ、かつH-NMRにより分析した。H-NMR分析は、上記したように特徴的な δ -値=6.3ppmを

計算して)の濃度を与えるような量で添加した。室温にて1時間攪拌した後、溶液を130℃まで加熱し、1時間重合させた。

次いで溶液を0.2重量%のナトロソル250Gを含有する水に懸濁させ、常法により重合させた。

この結果、 $\pm 110^{\circ}\text{C}$ の T_g を有する球状の丸型ビーズが得られた。

予備重合工程以外には、20重量%のPPEを用いて同様な実験を行なった。130℃まで加熱した後、溶液を懸濁させて $\pm 120^{\circ}\text{C}$ の T_g を有する透明ビーズを得た。

実施例 3

20,000~30,000の範囲の数平均分子量 M_n を有するポリフェニレンエーテルを室温にてテトラヒドロフラン(THF)に溶解させて、全組成物の重量に対し20重量%の溶液を得た。

次いで、無水マレイン酸と水素化カリウムとをそれぞれ0.2重量%および0.05重量%（全反応混合物の重量に対し計算して）の濃度を与える量にて添加した。

示した。

その後、温度を70℃まで上昇させ、70℃のナトロソル250G（登録商標）（25℃で測定して2%水溶液にて $I.V. = 350\text{ml/g}$ ）の0.2重量%を含有する水を添加した。

その後、得られた懸濁物を93℃まで加熱し、ジベンゾイルペルオキシド(OBPO)の存在下に5時間にわたりラジカル重合させ、次いで3時間にわたり110~120℃にてイブチルペルオキシベンゾエーテル(TBPE)の存在下に反応させた。

約130℃の T_g を示す規則的な球状ビーズが得られた。得られたこれらビーズに、次いで発泡剤を混合させた。

実施例 2

20,000~30,000の範囲の数平均分子量 M_n を有する数種のポリフェニレンエーテル（ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル）をスチレン中に室温で溶解させて10重量%溶液を作成し、無水マレイン酸と水素化ナトリウムとをそれぞれ0.2重量%および0.05重量%（全反応系の重量に対し

室温にて1時間攪拌した後、反応混合物の小試料をできるだけ多量のテトラヒドロフランの減圧蒸発下における濃縮後に室温でメタノール中に沈澱させた。

推定の構造を、反応混合物から採取され、かつ室温にてメタノール中で沈澱させた試料から得られた生成物のH-NMR分析により確認した。

その後、テトラヒドロフランを減圧蒸発させて溶液を濃縮し、さらに組成物の全重量に基づきスチレン中の改変PPEの30%溶液に達するまでスチレンを添加した。

得られた溶液を0.2重量%のナトロソル250Gを含有する70℃の水に懸濁させ、温度を90℃に調整した。得られた懸濁物をOBPOの存在下に5時間にわたりラジカル重合させ、次いでTBPEの存在下に110~120℃にて3時間反応させた。約130℃の T_g を示す規則的な球状ビーズが得られた。

実施例 4

20,000~30,000の範囲の数平均分子量 M_n を有するポリフェニレンエーテルを、スチレン中に室温

にて約1時間かけて全組成物の重量に対し30重量%の量で溶解させた。次いで、無水フタル酸と水素化ナトリウムとをそれぞれ全反応混合物の重量に対し計算して0.1重量%および0.025重量%の量で添加した。

室温にて1時間攪拌した後、溶液を130℃まで加熱し、かつ1時間にわたり予備重合させた。次いで、溶液を0.2重量%のナトロソル250Gを含有する水に懸濁させ、さらに常法により重合させた。得られた生成物は110℃のT_gを有する球状の丸型ビーズで構成された。

予備重合工程以外には、20重量%のPPEを用いて同様な実験を行なった。130℃まで加熱した後、溶液を懸濁させて±120℃のT_gを有するビーズを得た。

推定の構造を、反応混合物から採取され、かつ室温にてメタノール中で沈澱させた試料から得られた生成物のH-NMR分析により確認した。

比較例A

実施例3に記載したと同様な方法で、THF中の

PPEと無水マレイン酸と、水素カリウムの代りに0.01重量%の量のN,N-ジメチル-4-アミノピリジンとを含有する反応混合物を作成した。

室温にて1時間攪拌した後、変換は全く検出できなかった。より高い温度(50℃まで)にて、所望の変換率に達しえなかった。下表に示したように、反応混合物の1時間の攪拌後に変換は全く検出できなかった。

表

実験	溶 剤	温度	DMAPに加える塩基
B	塩化メチレン	室温	—
C	アセトン	室温	—
D	酢酸エチル	77℃	—
E	アセトン	55℃	トリエチルアミン
F	アセトン	55℃	炭酸カリウム
G	THF	室温	カリウムブタノラート
H	THF	室温	ナトリウム

代理人の氏名 川 原 田 一 穂

第1頁の続き

⑤Int. Cl.³

C 08 L 71/12

識別記号

L Q P

庁内整理番号

7921-4 J

⑥発 明 者

ヨハネンス・マリア・
ツイーデルヴェルト

オランダ国
25

4825 ヴェー・ゲー プレダ、リーンドンク